

500426

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 7 月 17 日 (17.07.2003)

PCT

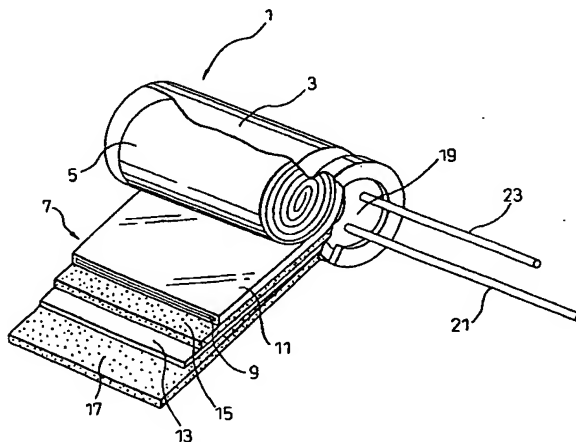
(10) 国際公開番号  
WO 03/058658 A1

- (51) 国際特許分類: H01G 9/035, 9/02, 9/04
- (72) 発明者; および
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/13812
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小松 昭彦 (KOMATSU, Akihiko) [JP/JP]; 〒399-4593 長野県 伊那市 大字西箕輪 1 9 3 8 番地 1 ルビコン株式会社内 Nagano (JP). 飯田 俊一 (IIDA, Toshikazu) [JP/JP]; 〒399-4593 長野県 伊那市 大字西箕輪 1 9 3 8 番地 1 ルビコン株式会社内 Nagano (JP). 野沢 隆 (NOZAWA, Takashi) [JP/JP]; 〒399-4593 長野県 伊那市 大字西箕輪 1 9 3 8 番地 1 ルビコン株式会社内 Nagano (JP). 松沢 健人 (MATSUZAWA, Taketo) [JP/JP]; 〒399-4593 長野県 伊那市 大字西箕輪 1 9 3 8 番地 1 ルビコン株式会社内 Nagano (JP). 小川原 鉄志 (OGAWARA, Tetsushi) [JP/JP]; 〒399-4593 長野県 伊那市 大字西箕輪 1 9 3 8 番地 1 ルビコン株式会社内 Nagano (JP).
- (22) 国際出願日: 2002 年 12 月 27 日 (27.12.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2001-401204  
2001 年 12 月 28 日 (28.12.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ルビコン株式会社 (RUBYCON CORPORATION) [JP/JP]; 〒399-4593 長野県 伊那市 大字西箕輪 1 9 3 8 番地 1 Nagano (JP).
- (74) 代理人: 石田 敬, 外 (ISHIDA, Takashi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: ELECTROLYTIC CAPACITOR AND ELECTROLITIC SOLUTION FOR DRIVING ELECTROLYTIC CAPACITOR

(54) 発明の名称: 電解コンデンサおよび電解コンデンサ駆動用電解液



(57) Abstract: An electrolytic capacitor which comprises an unsaturated compound undergoing a hydrogen addition reaction; and an electrolytic solution which comprises a solvent containing 10 to 80 wt % of an organic solvent and 90 to 20 wt % of water and at least one electrolyte selected from the group consisting of a carboxylic acid or a salt thereof and an inorganic acid or a salt thereof and further one or more unsaturated compounds which are water-soluble or soluble in a polar solvent or a protic polar solvent. The electrolytic solution and the electrolytic capacitor allow the absorption of a hydrogen gas generated by the reaction of an aluminum electrode foil with an electrolytic solution, which leads to the improvement of electric characteristics of an electrolytic capacitor and characteristics when it is allowed to stand at a high temperature.

[続葉有]



WO 03/058658 A1



(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

アルミ電極箔と電解液が反応して発生する水素ガスを吸収するため、不飽和結合鎖を含む化合物を添加して、電解コンデンサの電気特性と高温放置条件下における特性を良好なものにする。水素付加反応を起こす不飽和化合物を内部に含む電解コンデンサと10～80重量%有機溶媒と90～20重量%の水とからなる溶媒と、カルボン酸又はその塩及び無機酸又はその塩からなる群から選択される少なくとも1種類の電解質とを含む電解液に対して、水溶性または極性溶媒及びプロトン系極性溶媒に可溶な不飽和化合物を1種類以上含むように構成される電解液。

## 明 細 書

## 電解コンデンサおよび電解コンデンサ駆動用電解液

## 発明の技術分野

本発明は電解コンデンサに関する。さらに詳しく述べると、本発明は、低インピーダンスでかつ低温特性に優れ、高温環境下で生じる水素ガスに起因するコンデンサ内部の圧力上昇を抑制し、寿命特性が良好な電解コンデンサ駆動用電解液と電解コンデンサ、特にアルミニウム電解コンデンサに関する。

## 背景の技術

コンデンサは、一般的な電気部品の一つであり、種々の電気・電子製品において、主として電源回路用や、ディジタル回路のノイズフィルター用に広く使用されている。コンデンサは、電解コンデンサとその他のコンデンサ（セラミックコンデンサ、フィルムコンデンサ等）に大別される。

現在使用されている電解コンデンサにはいろいろな種類のものがあり、その一例を示すと、アルミニウム電解コンデンサ、湿式タンタル電解コンデンサなどである。なお、本発明で特に優れた効果を期待できるものはアルミニウム電解コンデンサであり、したがって、以下では特にアルミ電解コンデンサを参照して本発明を説明するが、本発明はアルミニウム電解コンデンサに限定されることなく広く電解コンデンサ一般に適用できるものである。

電解コンデンサの電極材料には弁金属を使用する。アルミニウム電解コンデンサの場合は電極材料にアルミニウムを使用する。電解コンデンサの基本構造は、誘電体である酸化皮膜を表面に所定量形

成させた電極（必要に応じてエッチングなどの処理により、表面積を増大させて静電容量を制御する。）を陽極と陰極とし2つ電極を対向して配属し、それらの中間に電解液を保持した隔離紙（セパレータ）を介在させた形態（素子）を取っている。電解コンデンサの素子を、密封パッケージして電解コンデンサが完成する。なお、電解コンデンサの素子には、巻回構造や積層構造を持つものがある。

上述のような電解コンデンサにおいては、電解液の特性が電解コンデンサの性能を決定する大きな要因をなす。特に近年の電解コンデンサの小型化に伴い、陽極箔あるいは陰極箔はエッチング倍率の高いものが使用されるようになり、コンデンサ本体の抵抗率が大きくなっていることから、これに用いる電解液としては、抵抗率（比抵抗）の小さな高導電性のものが常に要求される。

これまでの電解コンデンサの電解液は、エチレングリコール(EG)を主溶媒としてこれに水を約15重量%程度まで加えて構成した溶媒に、電解質としてアジピン酸、安息香酸等のカルボン酸又はそのアンモニウム塩を溶解したものが一般的である。このような電解液では、比抵抗は $1.5 \Omega \cdot m$  ( $150 \Omega \cdot cm$ ) 程度である。

一方、コンデンサにおいては、その性能を十分に発揮するため、インピーダンス ( $Z$ ) を低下させることが絶えず求められている。インピーダンスは種々の要因により決定し、例えばコンデンサの電極面積が増加すれば低下し、そのため大型コンデンサになれば自ずと低インピーダンス化が図られる。また、セパレータを改良することで低インピーダンス化を図るアプローチもある。とは言え、特に小型のコンデンサにおいては電解液の比抵抗がインピーダンスの大きな支配因子となっている。

最近では、非プロトン系の有機溶媒、例えばGBL（γ-ブチロラクトン）等を使用した低比抵抗の電解液も開発されている。（例

例えば、特開昭 6 2 - 1 4 5 7 1 3 号公報、特開昭 6 2 - 1 4 5 7 1 4 号公報及び特開昭 6 2 - 1 4 5 7 1 5 号公報を参照されたい)。しかし、この非プロトン系電解液を用いたコンデンサは、比抵抗が  $1.0 \Omega \cdot \text{cm}$  以下の電子伝導体を用いた固体コンデンサに比べると、インピーダンスがはるかに劣っている。

また、アルミニウム電解コンデンサは、電解液を使用するために低温特性が悪く  $100 \text{ kHz}$  における  $-40^\circ\text{C}$  でのインピーダンスと  $20^\circ\text{C}$  でのインピーダンスとの比： $Z(-40^\circ\text{C})/Z(20^\circ\text{C})$  は約 40 と、かなり大きいのが実情である。このような現状に鑑みて、現在、低インピーダンスで低比抵抗であり、しかも低温特性に優れたアルミニウム電解コンデンサを提供することが望まれている。

さらに、アルミニウム電解コンデンサの電解液において、その溶媒の一部として用いられる水は、陽極箔や陰極箔を構成するアルミニウムにとって化学的に活性な物質である。そのため、陽極箔や陰極箔と反応して水素ガスを発生させ、コンデンサ内部の圧力を増大させて、コンデンサ素子にストレスを加えて、巻回構造を変形あるいは破壊したり、また外部への電解液の飛散を助長したり、防爆弁を作動させたりして、特性を著しく低下させるという問題をかかえている。従来、電解コンデンサの負荷試験などで発生する水素ガスの問題を解消するため、発生した水素ガスを吸収する試みもなされている。例えば、特公昭 5 9 - 1 5 3 7 4 号公報は、エチレングリコールに 5 ～ 20 重量%の水を加えた溶媒に、カルボン酸及びカルボン酸のアンモニウム塩を加えて緩衝溶液を調製し、さらに 0.05 ～ 3 重量%の p-ニトロフェノールを加えて調製したことを特徴とする電解コンデンサ駆動用電解液を開示している。この電解液を使用すると、電極箔表面でのベーマイトの生成や水素ガスの発生を抑制し、低温特性、寿命特性などを向上せしめた電解コンデンサを提

供することができる。

また、特公昭 6 3 - 1 4 8 6 2 号公報には、エチレングリコールを主体とする溶媒中に各種の有機酸、無機酸もしくはその塩を溶質として溶解してなる電解液に、*o*-ニトロアニソールを添加したことを特徴とする、ハロゲン化炭化水素による洗浄に対して優れた腐食防止効果を奏することのできる電解コンデンサ駆動用電解液が開示されている。この公報には、ここで腐食防止剤として使用される *o*-ニトロアニソールは、水素ガス吸収効果があり、電解コンデンサの使用中に内部から発生する水素ガスを吸収し、開弁事故や静電容量変化を抑制できるという効果があると記載されている。

しかしながら、本発明者らの研究によると、*p*-ニトロフェノールや *o*-ニトロアニソールは、従来一般的に使用されているような水の濃度の低い電解コンデンサ駆動用電解液では初期の水素ガス吸収効果を奏することができるというものの、電解液中の溶媒に占める水の量が 2 0 重量%もしくはそれ以上になった場合や、電解コンデンサが高温環境下で長期間にわたって使用されるような場合には、満足し得る水素ガス吸収効果を示し、かつ維持することができないことが判明した。

本発明者は先に特開 2 0 0 0 - 1 7 3 8 7 2 号公報において、溶媒が 2 0 ~ 8 0 重量%の有機溶媒と 8 0 ~ 2 0 重量%の水で構成される電解液にニトロフェノール、ニトロ安息香酸、ジニトロ安息香酸、ニトロアセトフェノンまたはニトロアニソールを含んでいる電解コンデンサ駆動用電解液が、上記目的を達成し得ることを開示した。しかし、これらは本発明の不飽和結合鎖を有する化合物とは異なる。

本発明は、上記したような従来の技術の問題点を解決することを目的としたもので、その目的は、低インピーダンスでかつ、低温と

常温でのインピーダンス比で表される低温特性に優れ、寿命特性が良好であり、しかも水の含有割合が大きい混合溶媒を使用した電解液を使用した時や高温環境下で電解コンデンサを使用した時でも優れた水素ガス吸収効果を奏することのできる電解コンデンサ用駆動用電解液と電解液を使用した電解コンデンサを提供することにある。

本発明のもう 1 つの目的は、溶媒組成の 20 重量%以上が水で構成されている駆動電解液において、溶媒可溶性の水素付加反応を起こす不飽和結合鎖を有する化合物をコンデンサ素子中に含む電解コンデンサを提供することにある。

#### 発明の開示

本発明者は、上記目的を達成するため更に検討を重ね、上記目的が不飽和結合鎖を有する化合物を添加することによって達成できることを見出し、本発明を完成したものである。

こうして、本発明は、その 1 つの面において、10～80 重量%の有機溶媒と 90～20 重量%の水とからなる溶媒と、カルボン酸又はその塩及び無機酸又はその塩からなる群から選択される少なくとも 1 種の電解質とを含む電解液に対して、溶媒可溶性の水素付加反応を起こす不飽和結合鎖を有する化合物を含んでいることを特徴とする電解コンデンサ駆動用電解液を提供する。

本発明の電解コンデンサ駆動用電解液における不飽和結合鎖を有する化合物の役割、作用効果は次のように考えられる。

アルミニウム電極箔と溶媒である水との水和反応により発生した水素ガスは、コンデンサ内部圧力を増大させ、コンデンサ素子にストレスを加えて、素子の構造を変形あるいは破壊したり、また外部への電解液の飛散を助長したり、防爆弁を作動させたりしてコンデ

ンサの特性を著しく低下させる様々な現象を引き起こす。水素付加反応を起こす不飽和結合鎖を有する化合物の役割は、これらの現象を抑制することにある。水素付加反応を起こす不飽和結合鎖を有する化合物は、コンデンサ内部で発生した水素を効率的に吸収し、コンデンサの特性劣化を抑制する。このプロセスは化学反応であり、水素付加反応である。

コンデンサ内部での圧力の増大を抑制する水素の吸収は、不飽和結合鎖を有する化合物の不飽和結合部の開裂によって起こる水素付加反応時に起こる。不飽和結合鎖を有する化合物は、例えば、不飽和炭化水素のアルケンから飽和炭化水素のアルカンに、またイミンからアミンに変化することで水素を消費する。ここで重要なのは、不飽和結合鎖を有する化合物が電解液中に均一に分散することと、化合物の水素吸収能力である。

不飽和結合鎖を有する化合物は、本発明の電解液に添加して使用する場合、電解液の全量を基準にして0.1～10重量%の量で添加して使用するのが好ましい。

混合溶媒の形成のために水と一緒に用いられる有機溶媒は、好ましくは、プロトン系溶媒、非プロトン系溶媒又はその混合物である。すなわち、プロトン系溶媒及び非プロトン系溶媒は、それぞれ、単独で使用してもよく、さもないければ、必要に応じて、2種もしくはそれ以上を任意に組み合わせて使用してもよい。ここで、プロトン系溶媒は好ましくはアルコール化合物であり、また、非プロトン系溶媒は好ましくはラクトン化合物などである。

さらに、本発明の電解液において電解質として使用されるカルボン酸又はその塩は、好ましくは、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、p-ニトロ安息香酸、サリチル酸、安息香酸、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸、フタ



ル酸、アゼライン酸、クエン酸及びオキシ酪酸などに代表されるモノカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸、ヒドロキシル基等の官能基を持ったカルボン酸、飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸などとその誘導体、ならびにそのアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩及びアルキルアンモニウム塩などからなる群から選択される１種もしくはそれ以上である。

また、同じく電解質として使用される無機酸又はその塩は、好ましくは、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ホウ酸及びスルファミン酸、アルキルリン酸などに代表される無機酸及びアルキル基などの炭素鎖を有する無機酸ならびにそのアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩及びアルキルアンモニウム塩などから選択される１種もしくはそれ以上である。また、本発明の電解質には、不飽和結合鎖を有する化合物に追加して、下記の群；

(１) キレート化合物、(２)糖類、(３)ヒドロキシベンジルアルコール及び(又は) L-グルタミン酸二酢酸又はその塩、及び(４)グルコン酸及び(又は) グルコノラクトン、(５) ニトロ化合物またはニトロソ化合物から選択される添加剤を必要に応じて含ませてもよい。これらの添加剤は、単独で使用してもよく、あるいは２種もしくはそれ以上の添加剤を任意に組み合わせて使用してもよい。

また、もう１つの面において、上記実験結果と知見に基づいて更に検討を進めた結果、溶媒が１０～８０重量％の有機溶媒と９０～２０重量％の水で構成される電解液を含む電解コンデンサにおいて、不飽和結合鎖を有する化合物は必ずしも電解液中に存在する必要はなく、電解液中以外に含むように構成することは付加的な効果をもたらすことを見出した。

例えば、不飽和結合鎖を有する化合物を電解液中に存在させなくても、コンデンサ内部における、水素が発生する部位、すなわち電

極箔表面やその近傍、あるいはセパレータに含有された状態で存在する場合にも十分に水素吸着、水素付加反応効果を発揮する。またコンデンサ内部の電解液以外の部位に存在させた不飽和結合鎖を有する化合物が電解液に溶解しても同様の効果を発揮する。

#### 図面の簡単な説明

図1は電解コンデンサの模式図である。

#### 発明の実施の形態

本発明の電解コンデンサ駆動用電解液では、電解質を溶解するための溶媒として有機溶媒と水との混合物からなる水分濃度が高い溶媒を使用し、不飽和結合鎖を含む化合物を溶解または分散させて電解液とすることを特徴とする。

有機溶媒としては、上記したように、プロトン系溶媒又は非プロトン系溶媒を単独で、あるいは任意に組み合わせて使用することができる。適当なプロトン系溶媒の例としては、アルコール化合物を挙げることができる。また、ここで有利に使用することのできるアルコール化合物の具体的な例としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどの一価アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール等の二価アルコール（グリコール）、グリセリンなどの三価アルコールを挙げることができる。また、適当な非プロトン系溶媒の例としては、ラクトン化合物を挙げることができる。また、ここで有利に使用することのできるラクトン化合物の具体的な例としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、 $\gamma$ -ブチロラクトンやその他の分子内分極化合物を挙げることがで

きる。本発明の実施に当たって、プロトン系溶媒と非プロトン系溶媒の中から選択される1種以上を使用する場合には、より具体的に説明すると、1種のプロトン系溶媒を使用してもよく、1種の非プロトン系溶媒を使用してもよく、複数種のプロトン系溶媒を使用してもよく、複数種の非プロトン系溶媒を使用してもよく、あるいは1種以上のプロトン系溶媒と1種以上の非プロトン系溶媒の混合系を使用してもよい。

本発明の電解液では、溶媒成分として、上記した有機溶媒のほかに水を使用し、特に本発明の場合、比較的に多量の水を併用するという点で従来の電解液とは区別される。本発明においては、このような溶媒を使用することで、溶媒の凝固点を低下させ、それにより低温での電解液の比抵抗特性を改善して、低温と常温での比抵抗の差が小さいことで示される良好な低温特性を実現することができる。電解液中の水の含有量は、20～90重量%の範囲にあるのが好適であり、残部が有機溶媒である。水の含有量が20重量%より少ない場合にも、90重量%を超える場合にも、電解液の凝固点降下の度合いは不十分となり、電解コンデンサの良好な低温特性を得るのが困難となる。水性混合溶媒中におけるより好適な水の含有量は、下限が40重量%、さらには45.8重量%、特に50重量%であり、上限が88.9重量%、さらには85重量%、特に80重量%である。

本発明の電解液における電解質としては、有機酸、特に好ましくはカルボン酸又はその塩、そして無機酸又はその塩が用いられ、これらの電解質成分は、単独で使用してもよく、あるいは2種以上を組み合わせて使用してもよい。電解質成分として使用可能なカルボン酸の例としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、p-ニトロ安息香酸

、サリチル酸、安息香酸、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸、フタル酸、アゼライン酸、クエン酸及びオキシ酪酸などに代表されるモノカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸、ヒドロキシル基等の官能基を持ったカルボン酸、飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸等とその誘導体などが使用可能である。

また、同じく電解質成分として使用可能な無機酸の例としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ホウ酸及びスルファミン酸、アルキルリン酸などに代表される無機酸及びアルキル基などの炭素鎖を有する無機酸などがある。

上記したようなカルボン酸又は無機酸の塩としては、いろいろな塩を使用することができるけれども、適当な塩としては、例えば、アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩、アルキルアンモニウム塩等が含まれる。このような塩のなかでも、アンモニウム塩を用いるのがより好ましい。

さらに加えて、本発明の実施において電解質として無機酸又はその塩を使用すると、電解液の凝固点降下が期待でき、そのため電解液の低温特性の更なる向上に寄与することができる。また、無機酸又はその塩の使用は、本発明において特に使用する不飽和結合鎖を有する化合物に由来する水素ガス吸収能力を長期間にわたって維持することができるという点でも注目に値する。

また、本発明者らの研究によると、このような無機酸又はその塩のような電解質を前記したカルボン酸又はその塩のような電解質に組み合わせて使用するとそれらを単独で使用した場合に比較して、電解コンデンサの寿命を顕著に延長することができるという効果も得ることができる。さらに、従来の電解コンデンサでは、電導度な

どの問題から、無機酸系の電解質は主に中～高電圧（１６０～５００ボルト）のタイプの電解コンデンサに使用されてきたが、本発明のように電解質の組み合わせ使用を行った場合、低電圧（１６０ボルト未満）のタイプの電解コンデンサにおいても有利に使用することができる。

本発明の電解液において使用する電解質の量は、電解液や最終的に得られるコンデンサに要求される特性、使用する溶媒の種類や組成及び量、使用する電解質の種類等の各種のファクタに応じて、最適な量を適宜決定することができる。例えば、上記したように、無機酸系の電解質をカルボン酸系と組み合わせて使用するような場合に、混合電解質中における無機酸系の電解質の含有量は広い範囲で変更することができるというものの、通常、電解質の全量を基準にして約０．１～１５重量％の範囲で無機酸系の電解質が含まれることが好ましい。

本発明の電解液は、特に、上記したような特定の組成の電解液、すなわち、１５～８０重量％の有機溶媒と８５～２０重量％の水とからなる混合溶媒と、カルボン酸又はその塩及び無機酸又はその塩からなる群から選択される少なくとも１種の電解質とを含む電解液に対して、不飽和結合鎖を有する化合物、特に溶媒可溶性の不飽和結合鎖を有する化合物を含むことを特徴とする。溶媒可溶性の不飽和結合鎖を有する化合物としては、アルキン、アルケン、イミンなど炭素－炭素または炭素－窒素の間に $\pi$ 結合を含む分子鎖に、限定されるわけではないが一般的には、ヒドロキシル基(OH)、ホルミル基(CHO)、カルボニル基(CO)、スルホン酸基(SO<sub>3</sub>H)、スルフィン酸基(SO<sub>2</sub>H)、スルフェン酸基(SOH)、アシル基(COR)、カルボキシル基(COOH)、アミド基(CONH<sub>2</sub>)、アミノ基(NH<sub>2</sub>)、アルキルアミノ基(NHR)、ジアルキルアミノ基(NR<sub>2</sub>)、アルコキシシリル基(SiOR)、シラノ

ール基( $\text{SiOH}$ )、フェニルカルボキシ基( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ )、ニトリル基( $\text{CN}$ )、ニトロ基( $\text{NO}_2$ )、ニトロソ基( $\text{NOH}$ )、フェノール基( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ )、ホスホノ基( $\text{PO}(\text{OH})_2$ )、エステル、エーテルなどの置換基を有しまたは有さない化合物があり、例えば、アセチレンカルボン酸、2-プロペン-1-オール、2-ブテン-1,4-ジオール、p-ホルミル安息香酸、メチルビニルケトン、アリルアセトン、メチルイソプロペニルケトン、ジアリルケトン、ゲラニルアセトン、プソイドメチルイオノン、マレイン酸、アクリルアミド、アルキルアクリルアミド、メタクリルアミド、クロトンアミド、オレイン酸アミド、モノアリルアミン、ジアリルアミン、プロパルギルアミン、N-アルキル-N,N-ビスアミン、ジアルキル(アルケニル)アミン、2-メトキシ-4-(2-プロフェニル)フェノール、3-ニトロスチレン、ニトロ桂皮酸、3-(2-ニトロフェニル)-2-プロピオン酸、桂皮酸エステル、サクシンイミド、ジメチレンイミド、オキシドフタルイミド、グリオキシム、アセトアルデヒドオキシム、ベンゾインオキシム、2-ブタノンオキシム、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス( $\beta$ メトキシエトキシ)シラン、ニトロアクリジンなどを挙げることができる。本発明では不飽和結合鎖を有する化合物が電解液溶媒に可溶であることにより十分な効果が発揮される。

さらに、前記記載の不飽和結合鎖を有する化合物に対して、2種類以上の各々を組み合わせる使用することにより、効果の向上も期待できる。

尚、ここで使用する不飽和結合鎖を有する化合物は、プリント基板の洗浄に際して使用されるハロゲン化炭化水素、例えばトリクロロエタン等が分解し発生した塩化水素の作用により素子が腐食せしめられるのを抑制する作用(ハロゲン化水素の付加反応作用)を合わせて有している。

上記した不飽和結合鎖を有する化合物は、それを本発明の電解液に対して添加する場合、その電解液自体に本発明の効果に有効な特定の組成が採用されているので、単独で使用しても満足し得る水素ガス吸収効果、ハロゲン化水素捕捉作用などを奏することができる。不飽和結合鎖を有する化合物は、通常、電解液の全量を基準にして0.1～10重量%の量で添加して使用するのが好ましい。添加量が0.1重量%を下回ると、所期の効果をほとんど得ることができず、反対に10重量%を上回っても、所期の効果のさらなる向上を期待することができず、溶解度の低い化合物の場合には、析出等の他の特性に対して悪影響がでるとも考えられる。電解質としてイオン伝導特性に優れた不飽和結合鎖を有する化合物は、電解液の電気特性の向上に関与する電解質として非常に有用であるので、10重量%までの高濃度の添加においても非常に有効である。より好適な濃度は0.3～10重量%である。

また、水素ガスの吸収における本発明の優れた効果は、一緒に使用する電解質との関係においても確認することができた。従来の電解液では、ニトロ化合物などのガス吸収剤をカルボン酸系の電解質だけに、あるいは無機酸系の電解質だけに、それぞれ添加する手法が採用されてきた。しかし、溶媒中の水の含有量が多い場合、上記のような手法では満足し得る水素ガス吸収効果を得ることができなかった。また、カルボン酸系の電解質と無機酸系の電解質が混在するような電解液でも同様であったが、本発明の電解液の場合不飽和結合鎖を有する化合物を使用することにより、このようなカルボン酸系/無機酸系混在電解液においても、従来のガス吸収添加剤よりもはるかに長期間にわたって、水素ガス吸収能力を維持することができた。

本発明の電解液は、必要に応じて、上記した以外の成分を追加の

添加剤として含有することができる。適当な添加剤としては、例えば、本発明者らが本発明と同時的に発明し、別に特許出願した発明に記載されるように、下記のような化合物を包含する。

(1)キレート化合物、例えば、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA)、トランス-1,2-ジアミノシクロヘキサン-N, N, N', N'-四酢酸-水和物 (CyDTA)、ジヒドロキシエチルグリシン (DHEG)、エチレンジアミンテトラキス (メチレンホスホン酸) (EDTPO)、ジエチレントリアミン-N, N, N', N'', N''-五酢酸 (DTPA)、ジアミノプロパノール四酢酸 (DPTA-OH)、エチレンジアミン二酢酸 (EDDA)、エチレンジアミン-N, N'-ビス (メチレンホスホン酸) 1 / 2 水和物 (EDDPO)、グリコールエーテルジアミン四酢酸 (GEDTA)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸 (EDTA-OH) 等。キレート化合物は、一般的に、0.01 ~ 3 重量%の範囲で添加することが好ましい。このようなキレート化合物は、低インピーダンスコンデンサのアルミニウム (Al) 電極箔の水和反応の抑制によるコンデンサの長寿命化、電解コンデンサの低温特性の改善 (溶媒が不凍状態に近い組成なので、常温と低温でのインピーダンスの変化が小さくなる)、耐食性の向上などの効果をもたらすことができる。

(2)糖類、例えば、グルコース、フルクトース、キシロース、ガラクトース等。糖類は、一般的に、0.01 ~ 5 重量%の範囲で添加することが好ましい。このような糖類は、低インピーダンスコンデンサのAl電極箔の水和反応の抑制によるコンデンサの長寿命化、糖類の添加による電解質、例えばカルボン酸の分解や活性化の抑制、電解コンデンサの低温特性の改善 (溶媒が不凍状態に近い組成なので、常温と低温でのインピーダンスの変化が小さくなる) などの効果をもたらすことができる。



(3) ヒドロキシベンジルアルコール、例えば 2-ヒドロキシベンジルアルコール、L-グルタミン酸二酢酸又はその塩等。この添加剤は、一般的に、0.01～5 重量%の範囲で添加することが好ましい。このような添加剤は、低インピーダンスコンデンサの Al 電極箔の水和反応の抑制によるコンデンサの長寿命化、電解コンデンサの低温特性の改善（溶媒が不凍状態に近い組成なので、常温と低温でのインピーダンスの変化が小さくなる）などの効果をもたらすことができる。

上記した化合(1)～(3)は、それぞれ、それらを本発明の電解液に添加する場合に多くの顕著な効果を奏することができる。

さらに、本発明の電解液は、上記したような添加剤に追加して、必要に応じて、

(4) グルコン酸やグルコノラクトン等を単独もしくは組み合わせて含有することができる。この種の添加剤は、一般的に、0.01～5 重量%の範囲で添加することが好ましい。グルコン酸やグルコノラクトンは、それを本発明の電解液に追加して含ませた場合、電解コンデンサの長寿命化や低温特性の向上、そして優れた水素ガス吸収効果などという本発明に特有に効果に追加して、耐食性の向上といった顕著な効果をさらにもたらすことができる。

さらにまた、(5) ニトロ化合物またはニトロソ化合物を添加してガス吸収能力をさらに向上することもできる。添加するニトロ化合物またはニトロソ化合物においては、たとえば、アミノニトロアニソール、アミノニトロチアゾールカルボン酸、アミノニトロトルエン、アミノニトロピリジン、アミノニトロフェノール、アミノニトロフェノールスルホン酸、アミノニトロベンゼンスルホン酸、アミノニトロベンゾチアゾール、アミノニトロベンゾトリフルオリド、アミノニトロベンゾニトリル、イソシアン酸ニトロフェニル、イ

ソニトロソアセトフェノン、N-エチル-2-(1エチル-2-ヒドロキシ-2-ニトロソヒドラジノ)-エタンアミン、O-エチル-O-(p-ニトロフェニル)チオノベンゼン、エチルニトロベンゼン、エチル-2-(ヒドロキシイミノ)-5-ニトロ-3-ヘキセンアミド、オクタニトロベンゾイルサッカロース、ニトロフェニルオクチルエーテル、ニトロフェニルガラクトピラノシド、3-カルボキシ-4-ニトロフェニルジスルフィド、ビスニトロベンジルフloresein、グリセロールカルボナートニトロベンゼンスルホナート、グルタミルニトロアニリド、酢酸ニトロフェニル、酢酸ニトロベンジリデン、ジアミノニトロベンゼン、ジチオビスニトロ安息香酸、ジチオビスニトロピリジン、ジニトロアニリン、ジニトロキノキサリン-2、3-ジオン、ジニトロサリチル酸、ニトロ安息香酸、ニトロフェノール、ジニトロ安息香酸、ニトロアニソール、ニトロアセトフェノン、ジニトロジフェニルアミン、ジニトロジフェニルスルホン、ジニトロナフトールスルホン酸、ジニトロビベンジル、ジニトロフェニルアニリン、ジニトロフェニルヒドラジン、ジニトロフェノール、ジニトロフタル酸、ジニトロフルオレノン、ジニトロフルオロベンゼン、ジニトロベンズアルデヒド、ジニトロベンゾイルメチルベンジルアミン、ジニトロベンゾフェノン、ニトロアミノチアゾール、ジチオビスニトロピリジン、ジメチルニトロアニリン、ジメチルニトロフェニルホスホロチオエート、ジメトキシニトロベンジリアルコール、しゅう酸ビスジニトロフェニル、スクシンイミジルニトロフェニルアセタート、テトラニトロフェニルポリフィリン、トリニトロフェノール、トリニトロベンゼンスルホン酸、ニトロアセトアニリド、ニトロアゾベンゼンジオール、ニトロアニシジン、ニトロアニリン、ニトロアニリンスルホン酸、ニトロアミノアニソール、ニトロアミノトルエン、ニトロアミノフェノ

ール、ニトロアルギニン、ニトロ安息香酸エチル、ニトロ安息香酸メチル、ニトロアントラニル酸、ニトロアントラニロニトリル、ニトロイサチン、ニトロイミダゾール、ニトロインダゾール、2-ニトロインダン-1, 3-ジオン、ニトロインドール、ニトロナリル、ニトロエタノール、ニトロエチルベンゼン、ニトロナリル、ニトロキパジンマレイン酸、ニトクロレゾール、ニトロけい皮酸、ニトロナリル酸、ニトロナリルアミノアゾベンゼン、ニトロナリルアミノベンゼン、ニトロナリルフェニルアミン、ニトロナリルメチルアニリン、ニトロナリルホナゾIII、ニトロナリルフェン、ニトロナリルシ、ニトロナリルタル酸、ニトロナリルイジン、ニトロナリルイル酸、ニトロナリルピコリン、ニトロナリルヒドロキシアニリン、ニトロナリルフェニル、ニトロナリルピペロナール、ニトロナリルピリジノール、ニトロナリルバルビツール酸、ニトロナリルフェニルアセトニトリル、ニトロナリルフェニルアゾオルシノール、ニトロナリルフェニルアゾナフトール、ニトロナリルフェニルアゾメチルレゾルシノール、ニトロナリルフェニルアニリン、ニトロナリルフェニルオクチルエーテル、ニトロナリルフェニルガラクトピラノシド、ニトロナリルフェニルキシロピラノシド、ニトロナリルフェニルグルクロニド、ニトロナリルフェニルグルコピラノシド、ニトロナリルフェニル酢酸、ニトロナリルフェニルデシルエーテル、ニトロナリルフェニルひ酸、ニトロナリルフェニルヒドラジン、ニトロナリルフェニルフェニルアゾフェニルトリアゼン、ニトロナリルフェニルフェニルエーテル、ニトロナリルフェニルマルトペンタオシド、ニトロナリルフェニルマンノピラノシド、ニトロナリルフェニル酪酸、ニトロナリルフェニルリン酸ジエチル、ニトロナリルフェニレンジアミン、ニトロナリルフェニトール、ニトロナリルフェニルアルソン酸、ニトロナリルフェニルメチルエーテル、ニトロナリルフェニルイミド、ニトロナリルフェニル酸、ニトロナリルフェニルプロピオン酸、ニトロナリルフェニルトリルアルコール、ニトロナリルフェニルアミン、ニトロナリルフェニルアルコール、ニトロナリルフェニルジイソプロピルイソ尿素、ニト

ロベンジルピリジン、ニトロベンズアミド、ニトロベンズイミダゾール、ニトロベンズヒドラジド、ニトロベンゼンアゾオルシン、ニトロベンゼンアゾナフトール、ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロベンゼンアゾレゾルシン、ニトロベンゼンスルホン酸、ニトロベンゾクマリン、ニトロベンゾニトリル、ニトロベンゾフェノン、ニトロメシチレン、ニトロメトキシアニリン、ビスニトロフェニルジスルフィド、ビスニトロフェニルスルホン、ビスメチルチオニトロエテン、ヒドロキシニトロ安息香酸、ヒドロキシニトロトルエン、ヒドロキシニトロピリジン、ヒドロキシニトロフェニルアルソン酸、ヒドロキシニトロベンズアルデヒド、フェニルニトロアニリン、2-(2-フリル)-3-(5-ニトロ-2-フリル)アクリルアミド、フルオロニトロアセトアニリド、フルオロニトロアニリン、フルオロニトロフェニルアジド、フルオロニトロフェノール、メチルニトロアニリン、メチルニトロフェノール、メチルニトロピリジン、メチルニトロピリジンオキシド、メトキシニトロアニリン、メトキシニトロ安息香酸、メトキシニトロフェノール、メトキシベンジルアミノニトロベンゾフラザン、酪酸ニトロフェニル、テトラフルオロホウ酸ニトロニウム、リン酸ニトロフェニル、ニトロソアセチルペニシラミン、ニトロソ(アセトキシメチル)メチルアミン、ニトロソオキシシン、ニトロソキノリノール、ニトロソグルタチオン、ニトロソジイソブチルアミン、ニトロソジエチルアミン、ニトロソジエチルアニリン、ニトロソジスルホン酸、ニトロソジフェニルアミン、ニトロソジメチルアミン、ニトロソナフトール、ニトロソナフトールジスルホン酸、ニトロソヒドロキシキノリン、ニトロソフェニルアニリン、ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム、ニトロソフェノール、N-[(N-ニトロソメチルアミノ)メチル]ベンズアミド、2,2'-(ヒドロキシニトロソヒドラゾ

ノ) ビスエタンアミン、イソニトロソアセトフェノン、N-メチル-2-(1-エチル-2-ヒドロキシ-2-ニトロソヒドラジノ)-エタンアミン、N,N'-ジニトロソ-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、ジメチルニトロソアニリン、ジメチルニトロソアミン、テトラフルオロほう酸ニトロソニウム、N-[N'-メチル-N'-ニトロソ(アミノメチル)]ベンズアミド、N-メチル-N-ニトロソ-p-トルエンスルホンアミド、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、ジニトロトルエン、ニトロナフタレン、ジニトロナフタレン、ジニトロビフェニル、ニトロジフェニルアミン、ニトロフェニルヒドラジン、ジメチルニトロトルエン、ジニトロフェニルヒドラジン、ジニトロピレン、ニトロ安息香酸のエステル、ジメチルニトロベンゼン、ニトロアントラセン、ニトロイソキノリン、ニトロキシレン、ニトロ酢酸エチル、ニトロシクロペンタン、ニトロスチレン、ニトロピロール、ニトロフラゾン、ニトロフルアルデヒド、ニトロヘキサン、ニトロベンズアルデヒド、ニトロリグニン、2-(2フリル)-3-(5ニトロ-2-フリル)アクリルアミド、ニトロアクリルアミド、フルオロニトロトルエン、フルオロニトロベンゼン、フルオロジフェニルエーテル及びその異性体、その塩又はその誘導体などが使用できる。

上記した添加剤のほかにも、アルミニウム電解コンデンサあるいはその他の電解コンデンサの分野で常用の添加剤をさらに添加してもよい。適用な常用の添加剤としては、例えば、マンニット、シランカップリング剤、水溶性シリコーン、高分子電解質などを挙げることができる。本発明の電解液は、上記したような各種の成分を任意の順序で混合し、溶解することによって調製することができ、また、基本的には従来の技法をそのままあるいは変更して使用するこ

とができる。例えば、有機溶媒と水との混合物である水分濃度が高い溶媒を調製した後、得られた溶媒に電解質、不飽和結合鎖を有する化合物および必要に応じて任意の添加剤を溶解することで簡単に調製することができる。

本発明の電解液は、上記した電解液と同様に常用の技法に従って調製することができる。例えば、誘電体となる酸化皮膜を所定の厚さに形成した電極箔をそれぞれ陽極箔と陰極箔とし、陽極箔と陰極箔を対向させ、その間に介在するセパレータ（隔離紙）とで構成された素子に本発明の電解液を含浸した後、その素子を適当な方法でパッケージすることによって、アルミニウム電解コンデンサを製造することができる。得られるアルミニウム電解コンデンサにおいては、本発明の電解液を使用していることから、有機溶媒と水との混合溶媒による低温特性向上の効果、不飽和結合鎖を有する化合物の存在による水素ガス吸収効果、そして特定の電解質の使用による水和反応抑制による長寿命化や低インピーダンス化の効果を達成することができる。

また、本発明によれば、不飽和結合鎖を有する化合物は電解液中に存在させなくても、物理的に水素発生部位、すなわち電極表面やその近傍に塗膜などの形態で存在し、あるいはセパレータに含有された状態で存在しても、十分に水素吸収効果を発揮することが確認された。更にコンデンサ容器の内部表面に不飽和結合鎖を有する化合物を付着させた場合にも相応の効果が確認された。

例えば、不飽和結合鎖を有する化合物を可溶性の溶媒に溶解し、この溶液を電極（箔や電極タブ）やセパレータに塗布するかまたは、溶液中に電極（箔や電極タブ）やセパレータを浸漬して付着させる。付着させる量は、電解液に不飽和結合鎖を有する化合物を溶解したときに効果を発揮する量以上すなわち電解液で換算して0.1

%以上で0.01mg/平方cm～1mg/平方cm（投影面積）が最適である。これにより作製したコンデンサは、水素ガス吸収効果、そして特定の電解質の使用した電解液による水和反応抑制による長寿命化や低インピーダンス化の効果を達成することができる。

本発明は、そのもう1つの面において、上記の実験結果と知見から、本発明の電解コンデンサ用駆動用電解液を含んでなる電解コンデンサとコンデンサ内部に不飽和結合鎖を有する化合物を含有する電解コンデンサにある。

本発明の電解コンデンサ用電解液を用いる電解コンデンサの構造及び形状は特に限定されないが、図1を参照して、以下にその例を簡単に説明する。コンデンサ1は封止ケース3と封止ケース3内に收容された巻回要素5を含む。要素5は陽極酸化法で形成された表面誘電体膜11を有するアルミニウム箔からなる陽極箔9と、陽極箔9の表面誘電体膜11に対向するアルミニウムの陰極箔13と、陽極箔11と陰極箔13の間のセパレータ15を含む。要素7は本発明の電解液を含浸されている。積層体7はもう1つのセパレータ17とともに巻かれて巻回要素5を提供し、それがケース3の中に配置される。図1において、陽極リード線21及び陰極リード線23はそれぞれのリードタブ（図示せず）を介して陽極箔11と陰極箔13にそれぞれ接続されている。本発明の電解コンデンサは本発明の電解コンデンサ用電解液を用いる。

## 実施例

次に、本発明を実施例により更に説明する。言うまでもなく、ここに掲げた実施例は本発明を例示するためのものであり、本発明を限定しようとするものではない。

本例で使用した電解液の30℃における比抵抗を測定し、各実施

例の表中に記載した。また、作製した電解コンデンサについて、低温（ $-40^{\circ}\text{C}$ ）でのインピーダンス及び、常温（ $20^{\circ}\text{C}$ ）でのインピーダンスを測定した後、それぞれの測定値のとの比として表されるインピーダンス比（Z比）を、異なる周波数： $120\text{Hz}$ 及び $100\text{kHz}$ で測定した値を各実施例の表中に記載した。さらに、各電解コンデンサの寿命特性を評価するため、容量、 $\tan\delta$ 及び漏れ電流のそれぞれについて、初期特性（コンデンサの作製直後の特性値）と、高温負荷試験 $105^{\circ}\text{C}$ 条件下で、定格電圧を印加し所定時間経過後の特性変化を調べた結果を各実施例の表中に記載した。

#### 実施例 1 ～ 12

巻回構造の電解コンデンサ（ $10\text{WV}-1000\mu\text{F}$ ）の素子に下記の第1表に示した組成の電解液を含浸してから、有底アルミニウムケースに電極引出し用リードタブがケースの外に出るように収容し、このケースの開口を弾性封口体で密封して、電解コンデンサを作製した。実施例1～10ではキレート化合物、糖類、ヒドロキシベンジルアルコール、L-グルタミン酸二酢酸またはその塩、グルコン酸及びグルコノラクトンの効果を調べた。また、実施例11、12において不飽和結合鎖を有する化合物塗布した電極箔と、セパレータに付着させた場合の各条件によってコンデンサを作製した。これらのコンデンサについて、特性試験によって得られた結果を下記の第1表にまとめて記載する。

#### 比較例 1 ～ 3

前記実施例1に記載の手法を繰り返したが、本例の場合、比較のため、使用する電解液から不飽和結合鎖を有する化合物を取り除くとともに、電解液の組成を下記の第1表に記載のように変更した。特性試験によって得られた結果を下記の第1表にまとめて記載する。



表 1

表 1	電解液組成 [wt%]	比抵抗 30℃ [Ω・cm]	Z比		初期値		105℃ 1000時間後			
			120Hz [-40/20℃]	100kHz [-40/20℃]	容量 [μF]	tan δ [%]	漏れ電流 [μA]	容量 [μF]	tan δ [%]	外観 (挙動)
比較例－1	エチレンジグリコール	60.0	1.0	12.5	1007	7.0	6.5	ガス発生により250時間までに全 数防爆弁作動		
	水	30.0								
	グルタル酸アンモニウム	9.5								
	次亜リン酸	0.5								
比較例－2	エチレンジグリコール	45.0	1.0	7.0	1016	6.2	6.1	ガス発生により500時間までに全 数防爆弁作動		
	水	38.0								
	アジピン酸アンモニウム	14.0								
	リン酸	1.0								
比較例－3	グリシン	1.0	1.1	6.0	1025	5.1	6.9	ガス発生により250時間までに全 数防爆弁作動		
	エチレンジグリコール	30.0								
	水	50.0								
	アジピン酸アンモニウム	18.0								
比較例－4	亜リン酸	1.5	5.8	34.0	1029	4.5	6.5	ガス発生により100時間までに全 数防爆弁作動		
	キシロース	0.5								
	エチレンジグリコール	10.0								
	水	80.0								
実施例－1	ギ酸アンモニウム	4.0	5.2	33.2	1025	4.7	7.9	925	5.7	3.7
	リン酸	1.0								
	trans-2-ブテン-1,4-ジカルボン酸	4.0								
	エチレンジアミン4酢酸	1.0								
実施例－2	エチレンジグリコール	45.0	1.1	5.3	1038	5.5	8.9	930	6.8	4.2
	水	38.0								
	アジピン酸アンモニウム	14.0								
	リン酸	1.0								
実施例－3	マレイン酸水素アンモニウム	1.0	2.2	5.7	1040	5.1	7.9	934	6.3	3.2
	グリシン	1.0								
	エチレンジグリコール	15.0								
	水	60.0								
実施例－3	アジピン酸アンモニウム	24.2	2.2	5.7	1040	5.1	7.9	934	6.3	3.2
	フマル酸水素アンモニウム	2.0								
	次亜リン酸	1.0								
	エチレンジグリコール	1.0								

表 1 のつづき

表 1 の 続

	電解液組成 [wt%]	比抵抗 30℃ [Ω・cm]	Z比		初期値			105℃ 1000時間後				
			120Hz [-40/20℃]	100kHz [-40/20℃]	容量 [μF]	tan δ [%]	漏れ電流 [μA]	容量 [μF]	tan δ [%]	漏れ電流 [μA]	外観 (挙動)	
実施例-4	エチレングリコール	30.0										
	水	50.0										
	アジピン酸アンモニウム	18.0										
	亜リン酸	1.5										
	マレイン酸水素アンモニウム	2.0										
実施例-5	キシロース	0.5										
	エチレングリコール	60.0										
	水	30.0										
	グルタル酸アンモニウム	9.5										
	次亜リン酸 桂皮酸	0.5 4.0	1.0	9.7	1015	6.2	7.5	952	6.9	2.1		
実施例-6	エチレングリコール	5.0										
	水	90.0										
	アジピン酸アンモニウム	4.0										
	L-グルタミン酸二酢酸	0.4										
	マレイン酸水素ナトリウム 次亜リン酸	1.2 0.3	8.9	145.0	1028	4.5	7.3	908	5.3	2.9	-40℃で 凍結	
実施例-7	エチレングリコール	20.0										
	水	60.0										
	グルタル酸アンモニウム	16.0										
	フルクトース	1.0										
	α-ピコリン酸 スルファミン酸	0.8 0.6	1.1	4.8	1030	4.9	6.9	917	5.2	2.8		
実施例-8	エチレングリコール	12.0										
	水	68.0										
	アジピン酸アンモニウム	23.8										
	trans-2-ブテン-1,4ジカルボン酸	2.0										
	グルコノラクトン リン酸	0.5 1.0	2.8	8.3	1035	5.5	7.3	938	6.7	3.3		
実施例-9	エチレングリコール	25.0										
	水	50.0										
	アジピン酸アンモニウム	22.0										
	ベンゼンスルホン酸	5.0										
	ピニルトリメトキシシラン エチレンジアミン4酢酸	1.0 1.0	1.3	5.6	1010	6.5	8.5	950	7.8	4.2		

表 1 つづき

	電解液組成 [wt%]	比抵抗 30℃ [Ω・cm]	Z比		初期値			105℃			外観 (挙動)
			120Hz [-40/20℃]	100kHz [-40/20℃]	容量 [μF]	tan δ [%]	漏れ電流 [μA]	容量 [μF]	tan δ [%]	漏れ電流 [μA]	
実施例-10	エチレンジグリコール	55.0									
	水	20.0									
	アジピン酸アンモニウム	15.0									
	ホウ酸	5.0									
	アセトアルデヒドオキシム	1.0									
実施例-11	ヒドロキシベンジルアルコール	1.0	1.0	6.0	1005	6.7	7.2	952	7.6	2.4	
	オレイン酸アミドのエタノール溶液に電極箔を浸漬して、表面に0.5mg/cm <sup>2</sup> のオレイン酸アミドを付着させた後コンデンサ素子を作製して電解液を含まない。	60.0									
	エチレンジグリコール	30.0									
	水	9.5									
	グルタル酸アンモニウム	0.5	1.0	8.9	1007	7.0	6.5	944	7.7	2.2	
実施例-12	ベンゾイルオキシムのエタノール溶液に電極箔を浸漬して乾燥して、電解液を含まない。	45.0									
	エチレンジグリコール	38.0									
	アジピン酸アンモニウム	14.0									
	リン酸	1.0									
	グリシン	1.0	1.0	5.3	1016	6.2	6.1	956	7.4	3.1	

本発明の電解液を使用した電解コンデンサにあつては、Z比が小さいことが分かり、特に100kHzの高周波数でのZ比が比較例のものに比べて小さく抑えられていることが分かる。このことは、本発明の電解液を用いた電解コンデンサが広い周波数にわたり良好な低温特性を発揮することを示している。特に、本発明の電解液を使用した電解コンデンサでは、不飽和結合鎖を有する化合物を0.1～10重量%の範囲の量で電解液に添加したことにより、105℃で1000時間経過後においても安定した特性を示しており、ガス発生によるコンデンサ自体の破損、特性異常に至ることもなかった。それに対し、不飽和結合鎖を有する化合物を含まない電解液を使用した比較例の電解コンデンサでは、いずれのコンデンサでも、1000時間を経過するよりはるか以前の高温負荷時の初期の段階で、水素ガス発生によるケースの膨らみにより防爆弁が作動して、使用不能になった。このことから、本発明によれば、電解コンデンサの長寿命化が容易に達成できることが分かる。

#### 実施例 13～22

前記実施例1に記載の手法を繰り返したが、本例の場合、キレート化合物、糖類、ヒドロキシベンジルアルコール、Lグルタミン酸二酢酸またはその塩、グルコン酸及びグルコノラクトンと、ニトロ化合物またはニトロソ化合物との同時添加の効果を確認するため、電解液に任意添加した組成を第2表に記載のように変更した。試験結果を下記の第2表にまとめて記載する。

表 2

	電解液組成 [wt%]	比抵抗 30℃ [Ω・cm]	Z比		初期値			105℃ 3000時間後					
			120Hz [-40/20℃]	100kHz [-40/20℃]	容量 [μF]	tan δ [%]	漏れ電流 [μA]	容量 [μF]	tan δ [%]	漏れ電流 [μA]	外観		
実施例-13	エチレンジグリコール	30.0											
	水	50.0											
	ギ酸アンモニウム	6.0											
	アジピン酸アンモニウム	5.0											
	リン酸	1.0											
	エチレンジアミン四酢酸	0.5											
	ニトロ安息香酸	1.0											
実施例-14	マレイン酸水素アンモニウム	2.0											
	エチレンジグリコール	40.0											
	水	40.0											
	グルタル酸アンモニウム	16.2											
	次亜リン酸	2.0											
	グルコノラクトン	0.2											
	ニトロフエノール	1.0											
実施例-15	α-ピコリン酸	1.5											
	エチレンジグリコール	20.0											
	水	60.0											
	アジピン酸アンモニウム	21.8											
	リン酸	1.0											
	ジニトロ安息香酸	0.5											
	trans-2-ブテン-1,4ジカルボン酸	1.5											
実施例-16	エチレンジグリコール	12.0											
	水	80.0											
	アジピン酸アンモニウム	4.0											
	リン酸	1.0											
	ニトロ安息香酸	1.0											
	フマル酸水素アンモニウム	1.0											
	エチレンジグリコール	50.0											
実施例-17	水	25.0											
	アジピン酸アンモニウム	13.0											
	ホウ酸	8.0											
	桂皮酸	2.0											
	リン酸	0.2											
	ニトロフタル酸	0.5											
	エチレンジグリコール	50.0											

表 2 の つづき

	電解液組成 [wt%]	比抵抗 30℃ [Ω・cm]	Z比		初期値		105℃ 3000時間後		外観	
			120Hz [-40/20℃]	100kHz [-40/20℃]	容量 [μF]	tanδ [%]	漏れ電流 [μA]	容量 [μF]		tanδ [%]
実施例-18	エチレングリコール	50.0								
	水	30.0								
	グルタル酸アンモニウム	6.0								
	スルファミン酸アンモニウム	12.0								
	次亜リン酸	1.0								
	ニトロソキノリノール	0.5								
実施例-19	ピニールトリエトキシシラン	1.0								
	エチレングリコール	23.0								
	水	65.0								
	ギ酸アンモニウム	5.0	1.1	5.0	1035	4.2	7.1	897	5.0	2.8
	次亜リン酸	0.4								
	エチレンジアミン4酢酸	0.5								
実施例-20	ジニトロ安息香酸	0.5								
	グルコノラクトン	0.2								
	マレイン酸水素アンモニウム	1.2								
	エチレングリコール	60.0								
	水	20.0								
	アジピン酸アンモニウム	10.0	1.0	6.0	1014	5.7	6.1	911	6.5	2.9
実施例-21	ホウ酸	8.0								
	アセトアルデヒドオキシム	1.0								
	リン酸	0.5								
	ニトロ安息香酸	0.3								
	エチレングリコール	45.0								
	水	30.0								
実施例-22	アジピン酸アンモニウム	20.0	1.0	5.2	1014	5.7	6.1	911	6.5	2.9
	ホウ酸	4.0								
	アセトアルデヒドオキシム	1.0								
	ニトロフェノール	0.9								
	エチレングリコール	30.0								
	水	55.0								
実施例-22	グルタル酸アンモニウム	15.0	1.1	5.3	1010	8.5	7.2	895	9.6	2.4
	ニトロ安息香酸	0.4								
	ベンゾインオキシム	1.0								
	次亜リン酸	1.0								

第 2 表において、記載の結果から理解されるように、実施例 1 3 ~ 2 2 は 3 0 0 0 時間でコンデンサの特性は良好でガス発生も抑制されていた。

以上本発明についての好適な実施例を挙げて種々説明してきたが、本発明は発明の精神を逸脱しない範囲において、この実施例と請求項の記載内容に限定されるものではなく、多くの改変を施し得るのは勿論のことである。例えば、実施例では巻回形のコンデンサ素子を使用しているが、積層形のコンデンサ素子においても同様に利用できる。

#### 産業上の利用分野

本発明によれば、低インピーダンスでかつ、低温と常温でのインピーダンス比で表される低温特性に優れ、寿命特性が良好であり、しかも水の含有割合が大きい溶媒を使用した電解液を使用した時や高温環境下で電解コンデンサを使用した時でも優れた水素ガス吸収効果を奏することのできる電解コンデンサ用駆動用電解液が提供される。また、本発明によれば、このような電解液を使用することにより、低インピーダンスで、低温特性に優れ、寿命特性が良好であり、溶媒中で使用する水の作用に原因して発生する不具合を有しない高信頼性の電解コンデンサ、特にアルミニウム電解コンデンサが提供される。

## 請 求 の 範 囲

1. 溶媒が10～80重量%の有機溶媒と90～20重量%の水で構成される電解液に、水素付加反応を起こす不飽和結合鎖を有する化合物を含むことを特徴とする電解コンデンサ駆動用電解液。

2. 溶媒が15～80重量%の有機溶媒と85～20重量%の水で構成される電解液に、水素付加反応を起こす不飽和結合鎖を有する化合物を含むことを特徴とする電解コンデンサ駆動用電解液。

3. 前記不飽和結合鎖を有する化合物が、水または極性溶媒またはプロトン系極性有機溶媒に可溶であることを特徴とする請求項1または2に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

4. カルボン酸又はその塩及び無機酸またはその塩からなる群から選択される少なくとも1種の電解質を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

5. 無機酸またはその塩の電解液中濃度が0.1～15重量%であることを特徴とする請求項4記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

6. カルボン酸またはその塩の電解液中濃度が3～30重量%であることを特徴とする請求項4記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

7. 不飽和結合鎖を有する化合物が、アルキン、アルケン、イミンなど炭素－炭素または炭素－窒素の間に $\pi$ 結合を含む分子鎖に、ヒドロキシル基、ホルミル基、カルボニル基、アシル基、カルボキシ基、スルホン酸基、スルフィン酸基、スルフェン酸基、アミド基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシシリル基、シラノール基、フェニルカルボキシ基、ニトリル基、ニトロ基、ニトロソ基、フェノール基、ホスホノ基、エステルお



よびエーテルから選ばれる少なくとも1種の置換基で構成される化合物であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

8. 前記不飽和結合鎖を有する化合物が電解液の全量を基準にして0.1～10重量%含まれていることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

9. 前記有機溶媒がプロトン系溶媒、非プロトン系溶媒又はその混合物であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

10. 前記カルボン酸又はその塩が、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、p-ニトロ安息香酸、サリチル酸、安息香酸、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸、フタル酸、アゼライン酸、クエン酸及びオキシ酪酸に代表されるモノカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸、飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸などとその誘導体、ならびにそのアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩及びアルキルアンモニウム塩などからなる群から選択されることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

11. 前記無機酸又はその塩が、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ホウ酸及びスルファミン酸、アルキルリン酸などに代表される無機酸及びアルキル基などの炭素鎖を有する無機酸ならびにそのアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩及びアルキルアンモニウム塩などからなる群から選択させることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

12. 下記の群：(1)キレート化合物、(2)糖類、(3)ヒドロキシベンジルアルコール及び(又は)L-グルタミン酸二酢酸又はその塩、及び(4)グルコン酸及び(又は)グルコノラクトン、(5)

ニトロ化合物またはニトロソ化合物から選択される少なくとも１種の化合物をさらに含んでいることを特徴とする請求項１～１１のいずれか１項に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

13. 請求項１～１２のいずれか１項に記載の電解コンデンサ駆動用電解液を含んでなることを特徴とする電解コンデンサ。

14. １０～８０重量％の有機溶媒と９０～２０重量％の水とからなる溶媒で構成される電解液を使用し、水素付加反応を起こす不飽和化合物を内部に含むことを特徴とする電解コンデンサ。

15. １５～８０重量％の有機溶媒と８５～２０重量％の水とからなる溶媒で構成される電解液を使用し、水素付加反応を起こす不飽和化合物を内部に含むことを特徴とする電解コンデンサ。

16. 不飽和結合鎖を有する化合物が、アルキン、アルケン、イミンなどの炭素－炭素または炭素－窒素の間に $\pi$ 結合を含む分子鎖に、ヒドロキシル基、ホルミル基、カルボニル基、アシル基、カルボキシ基、スルホン酸基、スルフィン酸基、スルフェン酸基、アミド基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシシリル基、シラノール基、フェニルカルボキシ基、ニトリル基、ニトロ基、ニトロソ基、フェノール基、ホスホノ基、エステルおよびエーテルから選ばれる少なくとも１種の置換基で構成される化合物であることを特徴とする請求項１４または１５記載の電解コンデンサ。

17. １０～８０重量％の有機溶媒と９０～２０重量％の水とからなる溶媒で構成される電解液に対して、不飽和結合鎖を有する化合物を電極表面に有することを特徴とする請求項１４～１６のいずれか１項に記載の電解コンデンサ。

18. １５～８０重量％の有機溶媒と８５～２０重量％の水とからなる溶媒で構成される電解液に対して、不飽和結合鎖を有する化合

物を電極表面に有することを特徴とする請求項 14～16 のいずれか 1 項に記載の電解コンデンサ。

19. 不飽和結合鎖を有する化合物を塗布または溶解液浸漬などによって電極表面に付着あるいは浸透充填させることを特徴とする請求項 17 または 18 記載の電解コンデンサ。

20. 10～80 重量%の有機溶媒と 90～20 重量%の水とからなる溶媒で構成される電解液に対して、不飽和結合鎖を有する化合物を電解コンデンサを構成しているセパレータに含むことを特徴とする請求項 14～19 のいずれか 1 項に記載の電解コンデンサ。

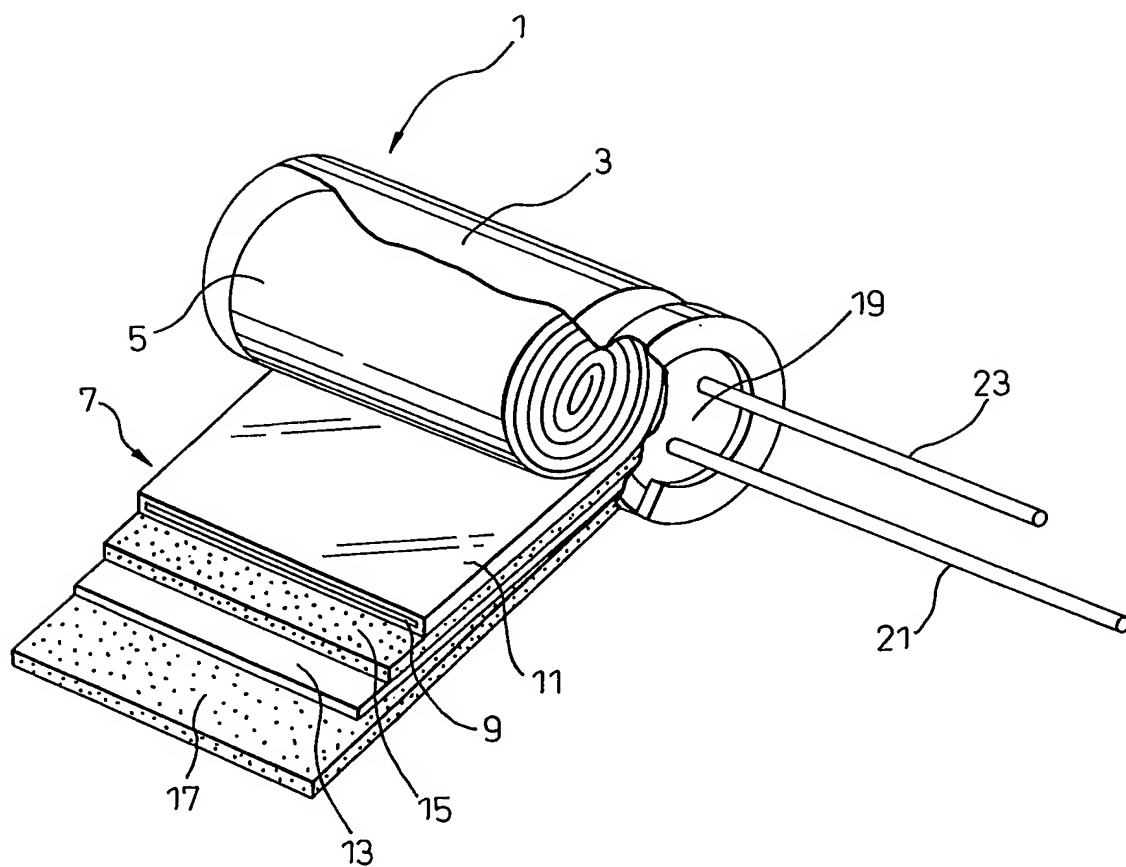
21. 15～80 重量%の有機溶媒と 85～20 重量%の水とからなる溶媒で構成される電解液に対して、不飽和結合鎖を有する化合物を電解コンデンサを構成しているセパレータに含むことを特徴とする請求項 14～19 のいずれか 1 項に記載の電解コンデンサ。

22. 不飽和結合鎖を有する化合物を塗布または溶解液浸漬などによってセパレータに付着あるいは浸透充填させることを特徴とする請求項 20 または 21 記載の電解コンデンサ。

23. 電極箔が不飽和結合鎖を有する化合物を含有する量が 0.01 mg / 平方 cm ～ 1 mg / 平方 cm (投影面積)であることを特徴とする請求項 13～18 のいずれか 1 項に記載の電解コンデンサ。

24. セパレータが不飽和結合鎖を有する化合物を含有する量が 0.01 mg / 平方 cm ～ 1 mg / 平方 cm (投影面積)であることを特徴とする請求項 13～23 のいずれか 1 項に記載の電解コンデンサ。

Fig.1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

JP02/13812

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01G9/035, H01G9/02, H01G9/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01G9/035, H01G9/02, H01G9/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2000-173872 A (Rubycon Corp.), 23 June, 2000 (23.06.00), Claims & CA 2307599 A & WO 00/33338 A1 & CN 1275239 T & EP 1063662 A1 & HU 4160 A & US 6285543 B1	1-16 17-22 23-24
Y	JP 1-143315 A (Nippon Chemi-Con Corp.), 05 June, 1989 (05.06.89), Claims (Family: none)	17-22



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
03 April, 2003 (03.04.03)Date of mailing of the international search report  
15 April, 2003 (15.04.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01G 9/035, H01G 9/02, H01G 9/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01G 9/035, H01G 9/02, H01G 9/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-173872 A (ルビコン株式会社) 2000.06.23, 特許請求の範囲	1-16
Y	& CA 2307599 A & WO 00/33338	17-22
A	A1 & CN 1275239 T & EP 1063662 A1 & HU 4160 A & US 6285543 B 1	23-24
Y	JP 1-143315 A (日本ケミコン株式会社) 1989.06.05, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	17-22

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.04.03

国際調査報告の発送日

15.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大澤 孝次



5R

7924

電話番号 03-3581-1101 内線 3565